

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 26.558

N° 1.462.248

Classification internationale :

C 10 m

**Compositions d'huiles lubrifiantes détergentes.**

Société dite : ETHYL CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 29 juillet 1965, à 16^h 15^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 7 novembre 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 51 du 16 décembre 1966.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 3 août 1964, sous le n° 387.216, au nom de M. Gordon Grayson KNAPP.)

La présente invention concerne des détergents que l'on ajoute aux huiles lubrifiantes et qui y sont solubles et, en particulier, des produits de condensation de certains anhydrides ou acides alcényl succiniques et de certains alkanolamines.

À l'heure actuelle un fort pourcentage de voitures automobiles circulent dans les villes mais en faisant des arrêts et des démarrages fréquents si bien que les moteurs n'atteignent pas leurs températures optimales de marche. Il se forme de grandes quantités de produits d'oxydation partielle qui atteignent le carter du moteur entraînés au-delà des segments du piston. La plupart de ces produits d'oxydation partielle sont insolubles dans les huiles et ont tendance à former des dépôts sur les différentes pièces du moteur, dépôts qui se traduisent par la formation de boue et de vernis. D'autres dépôts et des acides organiques résultent de l'altération de l'huile elle-même. Pour éviter le dépôt de ces matières sur les différents organes du moteur, il est nécessaire d'incorporer des détergents dans les compositions d'huiles lubrifiantes, ce qui maintient ces produits polymères dans un état hautement dispersé et ne favorisant pas leur dépôt sur les surfaces métalliques.

Les différents détergents qui ont été utilisés pour disperser efficacement les agents donnant naissance à des boues et vernis sont, pour la plupart, des composés organométalliques en particulier des composés dans lesquels le métal est relié à un groupe organique par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène. Ces détergents neutralisent également, dans une certaine mesure, les acides organiques et évitent ainsi la corrosion des organes du moteur. Ils présentent cependant, l'inconvénient de former des dépôts de cendre dans le moteur dépôts qui diminuent le rendement du moteur en encrassant les bougies et les soupapes et en contribuant au préallumage.

Récemment on a préconisé différents dispersants

66 2191 0 73 845 3

Prix du fascicule : 2 francs

1

boue = mud sludge

bougie : spark plug

sans cendre pour obvier à ces inconvénients. Parmi ces dispersants on peut citer les imides comme les N-dialkylaminoalkyl alcényl succinimides, obtenues par la réaction d'un anhydride alcényl succinique et d'une dialkylaminoalkylamine. Certains de ces produits dispersent très efficacement les matières formant des boues et des vernis. Il en est résulté que les chercheurs ont effectué la synthèse et proposé une multitude de variantes, et ce sans discernement. Par conséquent un grand nombre de dérivés d'anhydride ou d'acide succinique contenant de l'azote a été préconisé du fait que ces dérivés ont une réelle action dispersante. Cependant, alors que les chercheurs ont concentré leurs efforts sur l'amélioration des caractéristiques dispersantes de leurs produits, ils ont, dans une large mesure, négligé les effets nuisibles de ces hauts pouvoirs dispersants. Dans beaucoup de cas un produit qui disperse effectivement les agents donnant des boues contribue de façon certaine à la corrosion des pièces du moteur, comme par exemple des paliers. Le mécanisme d'une telle action corrosive n'est pas élucidé mais peut résulter de plusieurs facteurs, parmi lesquels on peut citer l'élimination et la dispersion des films protecteurs se trouvant sur les surfaces métalliques. Un autre facteur peut être le lessivage des surfaces métalliques par un fort agent dispersant. Par conséquent, alors que certains des dispersants sans cendre dont on dispose actuellement conviennent pour disperser les agents formateurs de boues, ils ne conviennent pas pour la plupart comme additifs pour une huile moteur du fait qu'ils sont souvent corrosifs.

La présente invention se propose donc de fournir des agents dispersants et détergents qui soient des dispersants hautement efficaces mais qui ne provoquent pas la corrosion des organes du moteur.

L'invention se propose aussi :

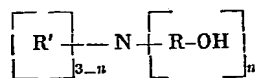
De fournir un tel agent dispersant-détergent en

BEST AVAILABLE COPY

faisant réagir des substances très soigneusement choisies et présentant des propriétés très particulières;

De fournir des dispersants-détergents qui sont des mélanges complexes d'esters et d'amides obtenus par la réaction d'un anhydride ou acide alcényle bien particulier avec une alkanolamine.

On obtient les buts ci-dessus grâce à un procédé qui consiste à faire réagir un anhydride ou acide alcényle succinique avec une alkanolamine de formule :



dans laquelle R est un radical alkylène de 2 à 5 atomes de carbone, n est un nombre entier de 1 à 3 et R' est de l'hydrogène, ou un groupe aliphatique de 1 à 18 atomes de carbone environ, un groupe aminoalkyle de formule $-\text{R}''-\text{N}-(\text{R}'')_2$ où R'' est un groupe alkyle de 1 à 3 atomes de carbone et R''' est un groupe alkyle de 1 à 5 atomes de carbone; R' peut également représenter un groupe cyanure d'alkyle de 2 à 5 atomes de carbone dans la portion alkyle.

La portion alcényle de l'anhydride ou de l'acide alcényle succinique est un polymère d'une oléfine de 2 à 5 atomes de carbone, polymère ayant un poids moléculaire d'environ 175 N à environ 400 N, N étant le nombre d'atomes de carbone de l'oléfine monomère. Ainsi, le groupe alcényle peut être : un groupe polyéthylène ayant un poids moléculaire d'environ 350 à environ 800; un groupe polypropylène ayant un poids moléculaire d'environ 525 à environ 1 200; un groupe polybutène (par exemple dérivant du 1-butène, du 2-butène, de l'isobutène et leurs mélanges) ayant un poids moléculaire d'environ 700 à environ 1 600; ou un groupe polypentène (y compris toutes les formes isomères et leurs mélanges) ayant un poids moléculaire d'environ 785 à environ 2 000. L'anhydride ou l'acide succinique peut, en outre, être substitué par des groupes simples tels que des groupes alkyle inférieur.

Les polyalcènes dont on dispose sur le marché varient, en général, suivant l'importance de leur poids moléculaire. Ainsi, un polyalcène d'un poids moléculaire particulier peut résulter d'un mélange de polyalcènes présentant une petite différence de poids moléculaires ou bien ce peut être un mélange de polyalcènes présentant de grosses différences de poids moléculaires. Il est préférable d'appliquer des polyalcènes présentant une gamme étroite de poids moléculaires, en particulier ceux ayant, en moyenne, des bas poids moléculaires. Lorsque l'on applique des polyalcènes dont la moyenne des poids moléculaires est élevée, des gammes plus étendues peuvent être tolérées.

Les radicaux alkylène R comprennent le radical divalent éthylène, propylène, butylène et amylène et leurs formes isomères. Lorsque R' est un groupe aliphatique, ce peut être un groupe à chaîne droite saturée ou non saturée comprenant les groupes alkyle inférieur tels que méthyle, éthyle, *n*-propyle, isopropyle, *n*-butyle, isobutyle, tert-butyle, amyle et leurs formes isomères, etc; et les groupes aliphatiques supérieurs de préférence ceux dérivés des acides gras supérieurs tels que oleylique, de coco, stéarylique, etc. On citera aussi d'autres groupes aliphatiques tels que les groupes heptényle, octyle, décyle, décenyle, undécyle, dodécenyle, tridécenyle, tétradécyle, etc.

Lorsque R' est un groupe $-\text{R}''-\text{N}-(\text{R}'')_2$ l'alkanolamine peut être obtenue par alkylation réductrice de la N,N-bis (hydroxyalkyl)alkane diamine correspondante. Ainsi la N,N-bis(hydroxyéthyl)-N', N'-diméthyl-1,3-propanediamine peut être obtenue par méthylation réductrice, en utilisant une solution à 37 % de formaldéhyde de N,N-bis(hydroxyéthyl)-1,3-propanediamine. Comme exemples de groupes $-\text{R}''-\text{N}-(\text{R}'')_2$ on peut citer les groupes 2-diméthyl-aminoéthyle, 2-diéthylaminoéthyle, 2-di-*n*-propylaminoéthyle, 2-diisopropylamino éthyle, 3-diéthylaminopropyle, 3-diéthylaminopropyle, 3-di-*n*-propylaminopropyle, 3-diisopropylaminopropyle, 3-diméthylamino-*n*-butyle, 4-diéthylamino-*n*-butyle, 5-diisopropylamino-*n*-amyle et 5-diméthylamino-tert-amyle.

Les cyanures d'alkyle (nitriles) comprennent le propionitrile, le *n*-butyronitrile, l'isobutyronitrile, le *n*-valéronitrile, l'isovaléronitrile, le tert-valéronitrile, le *n*-capronitrile et l'isocapronitrile. Pour obtenir l'alkanolamine-nitrile substituée, on fait réagir l'alkanolamine avec le nitrile oléfinique correspondant. Par exemple, pour obtenir le 3-[bis(2-hydroxyéthyl)amino]-propionitrile on fait réagir la diéthanolamine avec l'acrylonitrile.

Les procédés de préparation de l'anhydride ou de l'acide alcényle succinique sont connus. En général, pour obtenir un anhydride alcényle succinique, on fait réagir une polyoléfine appropriée avec un anhydride maléique. Si l'on désire avoir un acide alcényle succinique, on peut hydrolyser l'anhydride.

Dans les exemples suivants toutes les parties sont en poids. L'exemple 1 illustre la préparation d'un anhydride alcényle succinique dans lequel le groupe alcényle est un groupe polybutène.

Exemple 1. — On balaye à l'azote un récipient réactionnel muni de dispositifs de chauffage, de moyens pour la mesure de la température, de moyens d'agitation, d'un condenseur à reflux, d'une entrée de gaz et d'une sortie de gaz et d'une source d'azote et on ajoute 23,5 parties de polybutène ayant un poids moléculaire de 1 244 et 1,85 partie d'anhydride maléique. On agite les réactifs entre 215 et 220 °C pendant vingt-quatre heures, on laisse refroidir

et on ajoute 11,1 parties d'hexane. On laisse le mélange reposer pendant plusieurs heures puis le filtre à travers de la « Celite » au moyen d'un entonnoir « Buchner ». On chasse l'hexane du filtrat à la pression atmosphérique à 175 °C puis réduit la pression lentement jusqu'à environ 10-11 mm, en maintenant la température entre environ 170 et 180 °C pendant environ une heure, durée pendant laquelle on élimine l'anhydride maléique. On récupère dans un essai moyen 10,8 parties d'hexane et 0,21 partie d'anhydride maléique, ce qui laisse 22,9 parties d'un anhydride alcényle succinique.

On peut procéder à la dilution du produit réactionnel avant la filtration avec des solvants autres que l'hexane, comme le benzène, le xylène, le toluène, etc. Comme cela ressortira ci-après, il peut être avantageux de diluer le produit réactionnel alkanolamine, anhydride alcényle succinique final avec de l'huile, par exemple pour la manipulation et, si c'est le cas, ce diluant peut être utilisé à la place de l'hexane. Si on utilise le diluant huileux on a avantage à chasser l'anhydride maléique qui n'a pas réagi avant filtration. On peut adopter une température comprise entre environ 180 et 185° pendant la rectification pour isomériser le contaminant acide maléique et le transformer en acide fumarique insoluble.

Pour la préparation du produit final, il est préférable d'utiliser l'anhydride alcényle succinique plutôt que l'acide, bien qu'on puisse utiliser l'acide. L'usage de l'acide ne conduit pas à une économie, mais nécessite un stade d'hydrolyse supplémentaire à partir de l'anhydride. L'un et l'autre produit réagira avec l'alkanolamine, mais l'anhydride réagit avec formation de moins d'eau et avec un produit plus avantageux et cela est préférable. Bien sûr, la disponibilité de l'un ou l'autre produit influencera le choix. Pour la simplification, on adoptera ci-après le terme ASA pour désigner l'anhydride alcényle succinique, mais on notera qu'un acide alcényle succinique peut, en général, directement remplacer l'anhydride.

Dans la réaction de l'ASA avec l'alkanolamine, le rapport molaire alkanolamine/ASA est très important pour l'efficacité du produit final. Les ASA préparés à partir de polyalcènes disponibles sur le marché, contiennent généralement une certaine quantité de polyalcènes qui n'ont pas réagi. Par conséquent l'analyse de l'ASA avant la réaction, pour déterminer son titre molaire, est recommandée. On peut appliquer, en général, un rapport de 0,60 à 3,0 moles de l'alkanolamine par mole de l'ASA. Une gamme de 0,75 à 1,2 mole de l'alkanolamine par mole de l'ASA, est préférable car elle donne des rendements meilleurs et des produits plus efficaces, la gamme de 0,9 à 1,1 mole de l'alkanolamine par mole de l'ASA étant particulièrement préférée. Cette dernière gamme fournit des produits présen-

tant des caractéristiques dispersantes particulièrement bonnes et conduisant au minimum d'effets secondaires corrosifs. En général, le rapport équimolaire est le meilleur. Avec des rapports inférieurs à ceux donnés, le pouvoir dispersant du produit est en général peu satisfaisant. Avec des rapports supérieurs, les problèmes corrosion deviennent très sérieux se traduisant par exemple, par une perte de poids élevée des paliers.

En général, l'alkanolamine est moins visqueuse que l'ASA et on l'ajoute de préférence à la solution de l'ASA dans un solvant (xylène ou toluène, par exemple) entre la température ambiante et environ 170 °C, pour plus de commodité. La réaction est, en général, plus régulière et plus rapide si on ajoute l'alkanolamine entre environ 65 et environ 135 °C. On fait réagir ensuite le mélange, de préférence au reflux, entre 100 et 200 °C. En général, on préfère une température réactionnelle comprise entre 130 et 180 °C, des températures comprises entre 160 et 170 °C étant les plus avantageuses pour des alkanolamines simples comme la diéthanolamine. Le solvant est choisi pour maintenir commodément la réaction au reflux à la température désirée et pour obtenir un azéotrope avec l'eau formée par la réaction. On peut avoir recours à tout solvant non réactif bouillant entre environ 80 et 150 °C. Par exemple, avec la diéthanolamine comme réactif, le xylène maintient commodément la température de la réaction, avec reflux, entre 160 et 170 °C et forme un azéotrope avec l'eau de la réaction. Les autres solvants que l'on peut utiliser comprennent le benzène, le p-cymène, le toluène, le messitylène et le cumène. Les durées réactionnelles sont en général, comprises entre une demi-heure et environ huit heures. Pour les alkanolamines simples, les durées préférées sont comprises entre une demi-heure et quatre heures.

Après la réaction ci-dessus, on peut élever la température, par exemple de 10 à 20 °C, en chassant le solvant et en portant à nouveau au reflux pendant une heure de plus par exemple, pour chasser le solvant. On peut, si on le désire, procéder à une autre distillation à une température inférieure sous pression réduite. L'exemple suivant illustre la réaction d'un anhydride alcényle succinique avec de la diéthanolamine.

Exemple 2. — On balaye à l'azote un récipient réactionnel muni d'un dispositif de chauffage, d'un appareil de mesure de la température, d'un moyen d'agitation, d'un collecteur Dean Stark (collecteur à eau du type décanteur), d'un moyen permettant de réduire la pression, d'un collecteur à l'eau glacée, d'une admission et d'une sortie de gaz et d'une source d'azote et on y ajoute 728 parties de l'ASA préparé selon l'exemple 1 et 156 parties de xylène. On chauffe le mélange, sous atmosphère d'azote, à 70 °C et on ajoute, sans délai, 36,05 parties de diétha-

nolamine (calculé par analyse I. R. pour avoir 1,0 mole de diéthanolamine par mole d'A.S.A.). On poursuit le chauffage au reflux entre 160 et 165 °C. L'eau se dégage et on la recueille; on ajoute du xylène au besoin pour régler la température entre 160 et 165 °C par reflux (il faut au total environ 185 parties de xylène). On laisse le mélange réactionnel à la température de reflux de 160-165 °C pendant environ trois heures après quoi on élimine suffisamment de xylène (environ 75 parties) pour permettre à la température de s'élever jusqu'à environ 180 °C. On laisse le mélange réactionnel entre 180 et 185 °C, en réglant le reflux, pendant une heure. On laisse ensuite refroidir; on retire le condenseur à reflux. A environ 150 °C, on réduit lentement la pression et on chasse le xylène par une distillation se terminant entre 110 et 115 °C sous 8 à 10 mm pendant une heure.

Les compositions des produits de l'invention sont complexes. Parmi les substances pouvant se trouver dans ces produits on peut citer les esters amides cycliques et les esters d'esters cycliques ainsi que des quantités appréciables d'esters et d'amides polymères et d'ester-amides polymères. Pour ceux des produits obtenus par la réaction des alkanolamines simples, le degré de polymérisation est, pense-t-on, faible, par exemple de 2 à 10. Les exemples suivants illustrent la préparation des produits de l'invention.

Exemple 3. — On balaye à l'azote le récipient réactionnel de l'exemple 2 et on ajoute 0,5 mole d'un ASA obtenu à partir d'un polyéthène ayant un poids moléculaire de 350 (comme par la réaction de l'exemple 1) et 185 ml de benzène. On chauffe le mélange sous atmosphère d'azote, jusqu'à 60 °C et on ajoute, rapidement, 0,5 mole de 3,3'-(méthylimino)di-n-propanol. On poursuit le chauffage jusqu'à reflux, soit jusqu'à environ 100 °C. On ajoute davantage de benzène au fur et à mesure que l'eau se dégage pour régler la température à environ 100 °C pendant environ huit heures. On chasse alors par distillation le benzène pour laisser la température s'élever jusqu'à environ 115 °C et on maintient le mélange à cette température pendant environ une heure pour chasser le benzène. Le produit résultant est un détergent-dispersant efficace convenant pour les huiles lubrifiantes. Il n'est pas corrosif.

D'une façon analogue, on fait réagir des quantités équimolaires de 4-[2-(diméthylamino)éthylimino]-n-butanol et un ASA obtenu à partir d'un polypentène ayant un poids moléculaire de 1 125 pour produire un détergent-dispersant efficace et non corrosif. De même, on obtient un produit efficace à partir de la réaction de la mono-n-propanolamine avec l'ASA dérivé d'un polyéthène ayant un poids moléculaire de 800 dans un rapport molaire de 1,2 mole de l'amine par mole de l'ASA. La réaction

de quantités équimolaires de tri-sec-butanolamine et d'un ASA obtenu à partir d'un polypyrène ayant un poids moléculaire de 700 donne aussi un produit efficace. De plus, la réaction de quantités équimolaires d'un ASA obtenu à partir d'un polyéthène ayant un poids moléculaire de 750 et de 4-[(2-hydroxyéthyl)amino]-n-butyronitrile donne un produit efficace. On obtient, de façon analogue, un produit efficace à partir de la réaction de quantités équimolaires de di-n-propanol-amine et d'un ASA obtenu à partir d'un polypentène ayant un poids moléculaire de 1460.

Exemple 4. — On balaye le récipient réactionnel de l'exemple 2 avec de l'azote et on ajoute 0,2 mole d'un ASA obtenu à partir d'un polypentène ayant un poids moléculaire de 1 125 et 180 ml de p-cymène. On chauffe le mélange, sous atmosphère d'azote jusqu'à 100 °C et on ajoute 0,6 mole de 2,2'-[2-di - n - propylamino] - éthylimino]diisopropanol. On continue le chauffage jusqu'au reflux, environ 200 °C et maintient le mélange réactionnel à cette température pendant environ une demi-heure. On distille ensuite le p-cymène pour permettre à la température de s'élever jusqu'à environ 230 °C et on maintient cette température pendant environ vingt minutes pour éliminer le p-cymène. Le produit résultant disperse efficacement le précurseur de boue et de vernis et ne provoque pas la corrosion des pièces du moteur.

D'une manière analogue, on fait réagir, 0,6 mole de 2-(isobutylimino)isopropanol avec un ASA obtenu à partir d'un polypropène ayant un poids moléculaire de 525. On fait réagir de même du 4-(n-décyylimino)n-butanol avec une quantité équimolaire d'un ASA dérivé d'un polybutène ayant un poids moléculaire de 700. On prépare aussi un produit efficace à partir de la réaction de 1,1 mole de la mono-isobutanolamine et de 1,0 mole d'un ASA obtenu à partir d'un polypentène ayant un poids moléculaire de 1750. De plus, on fait réagir 1,0 mole d'un ASA dérivé d'un polyéthène ayant un poids moléculaire de 500 avec 1,2 mole de tri-n-pentanolamine ce qui donne un produit efficace. On fait réagir de même du 3-[bis(3-hydroxy-n-propyl)-amino]isobutyronitrile avec un ASA obtenu à partir d'un polypentène ayant un poids moléculaire de 900 ce qui donne un produit efficace.

Exemple 5. — On balaye le récipient réactionnel de l'exemple 2 avec de l'azote et ajoute 0,30 mole d'un ASA dérivé d'un polypropylène ayant un poids moléculaire de 1 200 et 170 ml de toluène. On chauffe le mélange, sous couvert d'azote, jusqu'à 75 °C et ajoute sans tarder 0,48 mole de mono-tert-pentanolamine. On continue le chauffage jusqu'à reflux, environ 130 °C. On ajoute du toluène supplémentaire, si nécessaire pour maintenir la température à environ 130 °C pendant quatre heures. On distille ensuite le toluène pour permettre à la tempé-

rature de s'élever, jusqu'à environ 145 °C et maintient le mélange à cette température pendant environ deux heures pour chasser le toluène. On laisse la masse réactionnelle refroidir jusqu'à environ 100 °C et distille davantage le toluène à une pression de 10 mn. Le produit résultant est un détergent-dispersant efficace pour les huiles lubrifiantes.

On fait réagir, d'une façon similaire, 0,8 mole de 3-(tert-octylimino)-sec-butanol avec 1 mole d'un ASA obtenu à partir de la réaction d'un polyéthène ayant un poids moléculaire de 400 pour obtenir un détergent dispersant efficace. On fait réagir de même, des quantités équimolaires de 5-(n-tétradécénylimino)-n-pentanol et d'un ASA dérivé d'un polybutène ayant un poids moléculaire de 1 600 pour obtenir un produit efficace. On fait réagir aussi des quantités équimolaires d'un ASA dérivé d'un polypropène ayant un poids moléculaire de 825 et du 5-[2-(diéthylamino)-éthylimino]pentanol pour obtenir un produit efficace. On obtient, de plus, un produit efficace à partir de la réaction de quantités équimolaires d'un ASA dérivé d'un polypentène ayant un poids moléculaire de 2 000 et de tri-sec-pentanolamine. De même, on obtient un produit efficace à partir de la réaction de 5-[4-hydroxy-n-butyl]amino]-n-valéronitrile et d'un ASA dérivé d'un polypropène ayant un poids moléculaire de 1 100.

Exemple 6. — On balaye le récipient réactionnel de l'exemple 2 de l'azote et ajoute 0,20 mole d'un ASA dérivé d'un polybutène ayant un poids moléculaire de 1 600 et 180 ml du mésitylène. On chauffe le mélange, sous couvert d'azote, jusque 135 °C et ajoute sans tarder 0,56 mole de tri-n-propanolamine. On continue le chauffage jusqu'au reflux, environ 180 °C. On ajoute du mésitylène supplémentaire si nécessaire pour maintenir la température à environ 180 °C pendant environ deux heures. On distille ensuite le mésitylène pour laisser la température s'élever jusqu'environ 200 °C et maintient le mélange à cette température pendant environ une heure et demie pour éliminer le mésitylène. Le produit résultant est un détergent-dispersant efficace.

On fait réagir, de façon analogue, des quantités équimolaires d'un ASA dérivé d'un polypentène ayant un poids moléculaire de 875 et de 3,3'-(n-hepténylimino)diisobutanol et l'on obtient un détergent-dispersant efficace. On fait réagir de même 0,9 mole de 2,2'-[3-(diéthylamino)isopropylimino]diéthanol et 1,0 mole d'un ASA dérivé d'un polybutène ayant un poids moléculaire de 1 100 et l'on obtient un produit efficace. On fait réagir aussi les quantités équimolaires de monoisopropanolamine et d'un ASA dérivé d'un polybutène ayant un poids moléculaire de 1 400, ce qui donne un produit efficace. On fait réagir de plus, 1,0 mole d'un ASA obtenu à partir d'un polybutène ayant un poids moléculaire de 1 200 et 2,0 moles de 3-[bis(5-hydroxy-n-

amyl)amino]-tert-valéronitrile pour obtenir un détergent-dispersant efficace. On forme également un produit efficace à partir de la réaction de quantités équimolaires d'un ASA dérivé d'un polybutène ayant un poids moléculaire de 1 000 et de diisopropanolamine.

Exemple 7. — On balaye le récipient réactionnel de l'exemple 2 avec de l'azote et ajoute 0,5 mole d'un ASA dérivé d'un polyéthène ayant un poids moléculaire de 600 et 180 ml de cumène. On chauffe le mélange jusqu'à 70 °C et on ajoute rapidement 0,5 mole de 6-[(2-hydroxyisopropyl)amino]-n-capronitrile. On continue le chauffage jusqu'au reflux, environ 160 °C. On ajoute du cumène additionnel pour maintenir la température à environ 160 °C pendant environ six heures. On distille ensuite le cumène pour laisser la température s'élever jusqu'à environ 180 °C et maintient le mélange à cette température pendant environ une heure pour éliminer le cumène. On peut ajouter le produit résultant à l'huile lubrifiante pour disperser les matières donnant des boues.

On fait réagir, d'une façon analogue, des quantités équimolaires d'un ASA dérivé d'un polyéthène ayant un poids moléculaire de 450 et de 4-(stéarylamino)-sec-pentanol ce qui donne un produit efficace. On obtient, également un détergent-dispersant efficace à partir de la réaction de quantités équimolaires d'un ASA dérivé d'un polybutène ayant un poids moléculaire de 1 100 et de 2,2'-(oleylimino)-diéthanol. On fait réagir de même, des quantités équimolaires d'un ASA dérivé d'un polybutène ayant un poids moléculaire de 900 et du 2-(n-dodécénylimino)éthanol pour former un détergent-dispersant efficace. On fait réagir aussi, 1,0 mole d'un ASA obtenu à partir d'un polyéthène ayant un poids moléculaire de 700 avec 1,8 mole de 3,3'-[4-diéthylamino]-n-butylimino]-di-sec-butanol pour former un produit efficace. On fait réagir de plus, des quantités équimolaires de 5-[3-(diméthylamino)-tert-amylimino]pentanol et d'un ASA dérivé d'un polypropène ayant un poids moléculaire de 1 050 pour obtenir un produit efficace. On obtient de même un produit efficace à partir de la réaction de 0,7 mole de diisobutanolamine et de 1,0 mole d'un ASA obtenu à partir d'un polypropène ayant un poids moléculaire de 670.

Exemple 8. — On balaye le récipient réactionnel de l'exemple 2 avec de l'azote et on ajoute 0,5 mole d'un ASA dérivé d'un polyéthène ayant un poids moléculaire de 520 et 175 ml de xylène. On chauffe le mélange, sous couvert d'azote, jusqu'à 85 °C et ajoute sans tarder 0,5 mole de diisopropanolamine. On continue le chauffage jusqu'au reflux, environ 170 °C. On ajoute du xylène additionnel si nécessaire pour maintenir la température à environ 170 °C pendant cinq heures. On distille ensuite le xylène pour laisser la température s'élever jusqu'à

environ 185 °C et maintient le mélange à cette température pendant environ deux heures pour éliminer le xylène. Le produit résultant est un détergent-dispersant efficace pour les huiles lubrifiantes pour moteurs et il ne présente pas de propriétés corrosives.

On prépare, de façon analogue, un produit efficace à partir de la réaction de quantités équimolaires d'un ASA dérivé d'un propylène ayant un poids moléculaire de 600 et de 3,3'-(éthylimino)-di-tert-butanol. De même, la réaction de 0,75 mole de 4,4'-(*n*-propylimino)-diisopentanol et de 1,0 mole d'un ASA dérivé d'un polypentène ayant un poids moléculaire de 1 000 fournit un produit efficace. On prépare aussi, un produit efficace à partir de la réaction de 1,3 mole de 3,3'-(tert-amylimino)-di-tert-pentanol et 1,0 mole d'un ASA dérivé d'un polypropène ayant un poids moléculaire de 675. On fait réagir de plus, des quantités équimolaires d'un ASA obtenu à partir d'un polypentène ayant un poids moléculaire de 1 375 et de 3-[3-(di-*n*-propylamino)-*n*-propylamino]-*n*-propanol pour obtenir un détergent-dispersant efficace. On obtient de même, un produit efficace à partir de la réaction de quantités équimolaires d'un ASA dérivé d'un polypropène ayant un poids moléculaire de 800 et de 5-[bis-(2-hydroxy-éthyl)amino]isocapronitrile.

Exemple 9. — On ajoute, au récipient réactionnel de l'exemple 2, 58 parties de toluène et 60 parties (0,05 mole) d'un ASA dérivé de la réaction de l'anhydride maléique et d'un polybutène ayant un poids moléculaire de 1 100. On balaye le récipient avec de l'azote et on ajoute 8,05 parties (0,05 mole) de 2,2'-(*n*-butylimino)diéthanol. On chauffe le mélange jusqu'à reflux et maintient le reflux pendant trois heures et quarantes minutes; l'on atteint la température de 187 °C. On élève la température jusqu'à 200 °C et l'y maintient pendant une heure et quarante-cinq minutes. On élimine un total d'environ 50 parties de toluène pendant la réaction. On débarrasse le produit du toluène restant à 130 °C sous la pression de la pompe aspirante pendant une heure et quarante-cinq minutes. Le produit résultant est un liquide visqueux soluble dans l'huile à 10 % pds et contenant 0,43 % pds d'azote basique. Le poids moléculaire du produit, déterminé par ébullioscopie est de 1 508.

Exemple 10. — On agite, dans le récipient réactionnel de l'exemple 2, 5, 7 parties (0,03 mole) de 2,2'-[3-diméthylamino)-*n*-propylimino]-diéthanol et 37,5 parties (0,03 mole) d'un ASA obtenu à partir de la réaction d'anhydride maléique et d'un polybutène ayant un poids moléculaire de 1 100 dans du xylène sous un séparateur « Dean Stark » et sous couvert d'azote. On chauffe le mélange pendant une heure à 195–200 °C avec la distillation simultanée du xylène. On élève la température jusqu'à 215–225 °C et la maintient pendant une heure

puis l'élève jusqu'à 235–240 °C pendant une demi-heure de plus. On distille le mélange ce qui donne 40,8 parties d'un produit ambre clair visqueux qui est soluble dans l'huile lubrifiante à 10 % pds. On analyse le produit et trouve qu'il contient 1,49 % pds d'azote basique et l'analyse I. R. ne révèle pas d'anhydride n'ayant pas réagi.

Exemple 11. — On ajoute, au récipient réactionnel de l'exemple 2, 58 parties de toluène et 60 parties (0,05 mole) d'un ASA dérivé de la réaction entre l'anhydride maléique et un polybutène ayant un poids moléculaire de 1 100. On balaye le récipient avec de l'azote et ajoute 6,1 parties (0,1 mole) de monoéthanolamine. On chauffe le mélange jusqu'à reflux puis élimine le toluène de façon que la température s'élève lentement jusqu'à 200 °C température que l'on maintient pendant deux heures. On distille ensuite le mélange réactionnel pour en chasser le toluène entre environ 95 et 100 °C sous pression réduite, ce qui donne 53,1 parties de produit.

Exemple 12. — On suit le procédé de l'exemple 2 à l'exception du fait qu'on utilise 1,0 mole de la monoéthanolamine par mole de l'ASA au lieu de la diéthanolamine de l'exemple. Le produit est un détergent-dispersant efficace.

Exemple 13. — On agite, dans le récipient réactionnel de l'exemple 2, 4,47 parties (0,03 mole) de triéthanolamine et 37,5 parties (0,03 mole) de l'ASA obtenu à partir de la réaction entre l'anhydride maléique et un polybutène ayant un poids moléculaire de 1 100 dans du xylène sous le séparateur « Dean Stark » et sous couvert d'azote. On chauffe le mélange entre 175 et 180 °C pendant deux heures avec la distillation simultanée du xylène. On élève la température jusqu'à 195 °C et l'y maintient pendant une heure puis l'élève à 205 °C pendant une demi-heure de plus. On distille le mélange ce qui donne 42,5 parties d'un produit visqueux qui est soluble dans l'huile à 10 % pds.

Alors que les alkanolamines décrites et illustrées ci-dessus fournissent des produits efficaces par réaction avec l'ASA décrit, on obtient des produits particulièrement efficaces lorsqu'on utilise une dialkanolamine et plus particulièrement la diéthanolamine. L'application de la diéthanolamine donne des produits qui sont des dispersants très efficaces et très faiblement corrosifs qu'on obtient facilement et de façon très économique.

On peut appliquer la dialkanolamine directement ou bien on peut la former *in situ* et l'appliquer. On utilise, pour mettre en œuvre ce dernier procédé le cyanure de [bis(hydroxyalkyl)amino]éthyle correspondant, c'est-à-dire, une dialkanolamine substituée, sur l'atome d'azote, par un propionitrile. La portion cyanure d'éthyle d'un tel composé se dégage sous forme d'acrylonitrile, pendant la réaction pour donner la dialkanolamine. On peut par

exemple faire réagir un ASA avec du 3-[bis(2-hydroxyéthyl)amino]propionitrile. Pendant la réaction l'acrylonitrile se dégage et la diéthanolamine restante réagit avec l'ASA. Par conséquent, l'application d'un tel dérivé nitrile constitue la variante préférée de l'invention, en particulier le nitrile de la diéthanolamine. A cet égard l'application du dérivé propionitrile, c'est-à-dire du 3-[bis(2-hydroxyéthyl)amino]propionitrile, est la plus préférée étant donné qu'elle donne des produits non corrosifs et présentant un très haut pouvoir dispersant analogue à ceux obtenus en utilisant de la diéthanolamine.

Le poids moléculaire du polyalcène appliqué, dans la préparation de l'ASA a été donné comme étant compris entre 175 N et 400 N, N étant le nombre d'atomes de carbone du monomère. Une gamme préférée du poids moléculaire est compris entre 200 N et 350 N, et l'on en obtient des produits ayant des propriétés plus efficaces. Une gamme comprise entre 225 N et 275 N est particulièrement préférée; elle fournit en général les produits les plus efficaces et les moins corrosifs.

Il est aussi préférable que le polyalcène appliqué soit un polybutène étant donné que les produits qui en sont obtenus sont plus efficaces que les produits obtenus à partir des autres polyalcènes. A cet égard les polybutènes ayant un poids moléculaire compris entre 700 et 1 600 peuvent être appliqués, la gamme de poids moléculaire préférée étant comprise entre 800 et 1 400. Les polybutènes particulièrement préférés sont ceux ayant un poids moléculaire compris entre 900 et 1 100 étant donné que les produits que l'on en obtient sont les plus efficaces à tous les égards.

Exemple 14. — En suivant le procédé général de l'exemple 2 et en utilisant le matériel décrit à cet exemple, on fait réagir les anhydrides alcényle succiniques préparés à partir d'un polybutène comme dans l'exemple 1, et du 3-[bis(2-hydroxyéthyl)amino]propionitrile dans du xylène ce qui donne des produits qui sont solubles dans l'huile à 10 % pds et qui sont des détergents-dispersants efficaces. Le tableau suivant donne les produits (A-H), le poids moléculaire du polybutène utilisé pour préparer l'ASA et le rapport molaire entre l'ASA et les réactifs amines.

(Voir tableau, colonne ci-contre)

Exemple 15. — On ajoute dans le récipient réactionnel de l'exemple 2, 58 parties de toluène et 60 parties (0,05 mole) de l'ASA dérivé de la réaction entre l'anhydride maléique et un polybutène ayant un poids moléculaire de 1 100. On balaye le récipient avec de l'azote et on ajoute 14,5 parties (0,14 mole) de diéthanolamine. On chauffe le mélange au reflux puis on élimine du toluène de façon que la température s'élève lentement jusqu'à environ

Produit	Poids moléculaire du polybutène	Rapport ASA / amine
A.....	830	1:1
B.....	1 100	1:1
C.....	1 100	1:1,5
D.....	1 100	1:1,9
E.....	1 100	1:2,0
F.....	1 100	1:2,3
G.....	1 100	1:2,3
H.....	1 100	1:2,7

200 °C température que l'on maintient pendant environ deux heures. On distille ensuite le mélange réactionnel pour en chasser le toluène à environ 95-100 °C sous pression réduite ce qui donne 69,1 parties de produit présentant à l'analyse, 1,57 % pds d'azote basique.

Exemple 16. — En suivant le procédé général de l'exemple 2 et en utilisant le matériel décrit à cet exemple, on fait réagir les anhydrides alcényle succiniques préparés à partir d'un polybutène comme dans l'exemple 1 et de la diéthanolamine dans du xylène, ce qui donne des produits solubles dans l'huile à 10 % pds et qui sont des détergents-dispersants efficaces. Le tableau suivant donne les produits (I-Q), le poids moléculaire du polybutène utilisé pour préparer l'ASA et le rapport molaire entre l'ASA et les réactifs amines.

Produit	Poids moléculaire du polybutène	Rapport ASA / amine
I.....	730	1:1
J.....	950	1:1
K (1).....	1 100	1:1
L.....	1 100	1:1
M (2).....	1 100	1:1,5
N.....	1 100	1:1,75
O.....	1 100	1:1,95
P (3).....	1 260	1:1
Q.....	1 260	1:1

(1) Produit porté au reflux pendant plusieurs heures avant d'éliminer les matières volatiles.
 (2) Produit traité à chaud.
 (3) Durée de réaction : moitié de celle du produit « P ».

Les produits de l'invention sont très visqueux à la température ambiante. Une gamme de viscosité avantageuse pour le détergent-dispersant est comprise entre environ 64 et 85 centistokes 100°C et environ 2 150 centistokes à 71 °C. Le chauffage du produit

avant usage permet de le manipuler efficacement. Suivant une variante, le produit peut être dilué avec une huile, de préférence une huile qui n'est pas un produit d'addition. Le tableau suivant donne les conditions de dilution du produit L de l'exemple 16 avec différentes huiles.

Huile	Dilution pour obtenir 64 à 85 cts à 100 °C
Huile raffinée N° 9.....	23-26
Solvant SL-100 (1).....	37-41
Huile N° 75.....	37-41
Humble SEN-100 (2).....	43-46
Texaco SEN-5 (2).....	45-49
Midcontinent 95-V.I. (3).....	50-54

(1) A partir de solvants du Western.
(2) Huile neutre extraite au solvant de 20,5 cts à 37,8 °C.
(3) Lot de base raffiné au solvant.

L'huile peut être ajoutée au produit comme ci-dessus ou bien on peut l'ajouter à l'ASA avant la réaction avec l'amine. Dans ce dernier cas, l'huile peut remplacer une partie ou bien la totalité du solvant hydrocarboné autrement utilisé dans la réaction. L'exemple suivant illustre un tel procédé.

Exemple 17. — En suivant le procédé général de l'exemple 2 et son matériel, on dissout un ASA préparé à partir d'un polybutène. Comme dans l'exemple 1 dans une huile solvant Midcontinent neutre en I. V. 95. On ajoute la diéthanolamine et on poursuit la réaction comme dans l'exemple 2 ce qui donne les produits dilués dans l'huile suivante :

Produit	Poids moléculaire du polybutène	Rapport ASA/amine	Pour cent huile
R.....	730	1:1	40
S.....	730	1:1	62
T.....	950	1:1	47
U.....	1 400	1:1	15

Pour démontrer l'efficacité des produits de l'invention, on en a essayé différents qui sont représentatifs dans les essais dits de « Fuel oil Dispersancy Test », de « CLR-L-38 Polyveriform Texts » et de « Used oil Sludge Dispersancy Test ».

Essai de « Fuel oil Dispersancy Test ».

Ces essais sont l'essai de la « Socony-Mobil » décrit dans *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1892 (1956). Des échantillons de 3,8 litres d'huile raffinée n° 9 contenant l'additif à une concentration de 25 pour 1 000 (en poids), 1,0 g de noir de fumée vendu sous le nom de « Ger-

mantown Bear Lampblack » et 5 ml d'eau sont mis en circulation, pendant deux heures à travers des tamis à mailles de 0,149 mm. On lave ensuite le dépôt de boue, on le sèche et le pèse. L'efficacité d'un additif est exprimée en pourcentage de réduction du poids du dépôt pris comme référence. Les résultats figurent au tableau suivant :

Produit	Pourcentage de réduction des dépôts
Exemple 13.....	92
Exemple 14-G.....	97
Exemple 15.....	92

Essai de « Sludge dispersancy Test ».

Dans cet essai, on effectue l'émulsion par agitation pendant quinze minutes, d'un échantillon d'huile (92 g), 7 g d'une boue d'huile obtenue d'après l'essai « CLR-L-38 Polyveriform Test » (décrit ci-dessous), 2 g d'eau et 1 g du composé à essayer. Cet échantillon est ensuite centrifugé à 1 500 TPM pendant deux heures. La couche huileuse supérieure est examinée quant au pourcentage de transmission de la lumière dans un photomètre. Plus les propriétés dispersantes de l'additif sont bonnes, plus la quantité de lumière transmise est faible. Les produits de l'invention ont été essayés suivant ce procédé et les résultats obtenus figurent au tableau suivant :

Produit	Pour cent de transmission de la lumière
Exemple 15.....	9
Exemple 16 K.....	9
Exemple 17 S.....	11
Exemple 17 T.....	5
Exemple 17 U.....	9

CLR-L-38 Polyveriform Test.

Cet essai est une variante de l'essai « Polyveriform Oxidation Stability Test » décrit dans l'article ayant pour titre : « Factors Causing Lubricating Oil Deterioration in Engines » *Ind. Eng. Chem.*, Anal. Ed. 17, 302 (1945). Voir aussi « A Bearing Corrosion Test for Lubricating Oils and its Correlation with Engine Performance » *Anal. Chem.*, 21 737 (1949). Dans ces essais, on utilise une huile pour carter SAE-20 raffinée au solvant, ayant un I. V. de 105,5 et ne contenant initialement pas d'additif. Les conditions de l'essai comprennent le passage de 48 litres d'air par heure à travers l'huile à essayer pendant une durée totale de quarante-huit heures tout en maintenant l'huile à une température de

150 °C. On favorise ensuite l'altération de l'huile par oxydation en utilisant 0,10 % en poids de bromure de plomb comme catalyseur d'oxydation. Ensuite on immerge une pièce en cuivre-plomb dans l'huile à titre de catalyseur supplémentaire. Pour se rapprocher des conditions d'utilisation de l'huile, on ajoute 0,08 % en poids de dithiophosphate de zinc. A la fin de l'essai, on détermine la perte de poids de la pièce cuivre-plomb. (Lorsqu'il ne se produit pas de perte de poids on peut constater une faible augmentation de poids que l'on peut attribuer à la formation d'une légère quantité de vernis auquel on peut s'attendre étant donné les conditions sévères de l'essai.

Used oil Dispersancy Test.

Dans cet essai, on combine 40 g de l'huile usée provenant de l'essai ci-dessus avec 60 g d'huile neuve. On procède à l'essai de « Sludge Dispersancy » décrit ci-dessus, en utilisant cette huile, c'est-à-dire que l'on ajoute 2 g d'eau et une quantité supplémentaire de boue. On procède à la mise en émulsion et à la centrifugation de la façon décrite. On note le résultat donné par le photomètre sur un échantillon témoin constitué par le mélange d'huile usée et d'huile neuve avant de procéder au « Sludge Dispersancy Test » et le pour cent de transmission obtenu après cet essai est divisé par celui donné par le témoin ce qui donne le pour cent de transmission de la dispersion finale de l'huile utilisée. Les résultats de cet essai ainsi que ceux du « Polyveriform test » figurent au tableau suivant :

Produit	Perte de poids	Pour cent transmission
Exemple 9.....	12 (1)	2
Exemple 14 C.....	12	9
Exemple 14 D.....	11	13
Exemple 14 F.....	2	11
Exemple 14 G.....	8	9
Exemple 14 H.....	0	15
Exemple 16-I.....	7 (2)	5
Exemple 16 J.....	5 (2)	9
Exemple 16 K.....	7	8
Exemple 16 L.....	7 (2)	5
Exemple 16 M.....	11	8
Exemple 16 O.....	+ 7	9
Exemple 16 P.....	6 (2)	4
Exemple 17 T.....	6	17
Exemple 17 U.....	5	14

(1) • CLR-L-38 Polyveriform test • effectué à 145 °C au lieu de 150 °C.
(2) 0,06 % Zn sous forme de dithiophosphate de Zn au lieu de 0,08 %.

Les détergents-dispersants de l'invention sont efficaces aussi bien pour les huiles lubrifiantes hydrocarbonées que pour les huiles lubrifiantes à base de diesters synthétiques qui sont utilisées dans les moteurs à combustion interne et dans les moteurs Diesels. Pour préparer les compositions huileuses selon l'invention, on mélange, avec l'huile de base, une quantité appropriée, comprise entre environ 0,01 et 10 % pds, et de préférence entre 1 et 5 %, d'un produit détergent-dispersant de l'invention. Les huiles de base appropriées comprennent les huiles minérales hydrocarbonées dérivées du pétrole ainsi que les huiles diesters synthétiques comme les sébacates, les adipates, les huiles de silicone, les composés organiques halogénés y compris les fluorocarbures, etc., les lubrifiants de polyalkylène glycol et les phosphites organiques convenant comme lubrifiants.

Exemple 18. — On prépare des huiles lubrifiantes en mélangeant une huile lubrifiante pour carter, raffinée au solvant et ayant un I. V. de 95 et une viscosité de 18,1 à 25,2 centistokes à 54 °C, avec 0,5 % en pds de 4,4'-méthylène-bis(2,6-di-tert-butyl)phénol, 0,4 % en pds de phosphite acide de dialkyle, 0,1 % en pds du sel de n-octylamine du 5-oxo-3-pyrrolidinecarboxylate de 1-(octyle) et avec les concentrations suivantes en produit détergent-dispersant :

Produit	Concentration % en pds
3.....	0,01
5.....	0,1
7.....	1,0
9.....	2
11.....	5
15.....	7
17 T.....	10

Exemple 19. — On prépare des huiles lubrifiantes comme dans l'exemple 18 en mélangeant l'huile indiquée ci-après avec 3 % en pds. du produit de l'exemple 16 K.

A. Un sébacate de dioctyle ayant une viscosité à 98,9 °C de 3,1 cst, un indice de viscosité (I. V.) de 159 et un poids moléculaire (P. M.) de 426,7.

B. Un sébacate de di-(sec-amyle) : viscosité à 98,9 °C = 2,3 cst; I. V. = 133; P. M. = 342,5.

C. Un sébacate de di-(2-éthylhexyle) : viscosité à 98,9 °C = 3,3 cst; I. V. = 152; P. M. = 426,7.

D. Un adipate de di-(2-éthylhexyle) : viscosité à 98,9 °C = 2,4 cst; I. V. = 121; P. M. = 370,6.

E. Un azelate de diisooctyle ayant une viscosité cinématique de 3,34 cst à — 54 °C; une pente

ASTM entre — 40 °C et 98,9 °C de 0,693; un point de congélation de — 65 °C; un point éclair de 218 °C et une densité à 25 °C de 0,9123.

F. Un adipate de diisooctyle ayant une viscosité à 98,9 °C de 2,7 cst; une viscosité à 37,8 °C de 9,5 cst; une viscosité de 866,5 centistokes à — 40 °C et un I. V. de 143.

La supériorité des détergents-dispersants en ce qui concerne leur pouvoir de dispersion supérieur et leur moindre caractère corrosif comparativement aux composés sans cendre du commerce, a été démontrée par des essais effectués sur moteur.

Un détergent-dispersant de l'invention qui a été essayé a été obtenu par le procédé décrit à l'exemple suivant :

Exemple 20. — On prépare un ASA en faisant réagir 154 parties d'anhydride maléique avec 1463 parties d'un polybutène ayant un poids moléculaire moyen (déterminé par l'osmomètre de Mechrolab) de 940-950, une densité à 15 °C de 0,898, un indice de dispersion du poids moléculaire de 1,5, une viscosité à 37,8 °C de 8636 cst, une viscosité à 98,9 °C de 225 cst, un indice de viscosité de 112, un indice de brome de 19,9 et une teneur en eau de 40 ppm. On fait réagir l'anhydride maléique et le polybutène pendant vingt-quatre heures entre 215 et 220 °C sous atmosphère d'azote. A la fin de cette durée on ajoute 693 parties d'hexane et on filtre la masse pour éliminer l'anhydride maléique qui n'a pas réagi et les matières carbonées. On distille le filtrat à 180 °C/10 mm pour chasser l'hexane et les dernières traces d'anhydride maléique qui n'a pas réagi. Le résidu provenant de cette distillation consiste en 1520 parties d'ASA ayant un poids moléculaire moyen de 983 et contenant 5,0 % en poids de groupe carbonyle (déterminés par analyse I. R.).

On fait ensuite réagir 169 parties de cet ASA avec 15,8 parties de diéthanolamine en présence de suffisamment de xylène pour maintenir la température de reflux du système à 160 °C. On amorce la réaction en chauffant l'ASA jusqu'à 60 °C puis en ajoutant la diéthanolamine et le xylène. On porte alors la température du mélange réactionnel à 160 °C en l'espace de trente-cinq minutes. Puis on porte le mélange au reflux à 160 °C pendant trois heures en retirant continuellement l'eau de réaction par le condenseur à reflux, sous la forme d'un azéotrope avec le xylène. On ajoute un appoint de xylène, de temps en temps, pour remplacer celui éliminé par voie azéotropique. On chauffe finalement le mélange entre 180 et 185 °C pendant une heure. On effectue alors une distillation à 115 °C/10 mm pour chasser les substances volatiles à bas point d'ébullition. Le produit résiduel détergent-dispersant (ASA-diéthanolamine) résultant de ce traitement représente 187 g et a un poids moléculaire moyen de 2032. L'analyse I. R. montre qu'il contient 2,35 % pds de radicaux carbonyle sous

forme ester et 1,9 % pds de radicaux carbonyle sous forme amide.

On compare directement ce produit, dans un essai de dispersion effectué dans un moteur, avec une N-dialkylamino-alkyl alcényl succinimide du commerce. Cet essai est un essai de boue modifié (« Sludge test ») à basse température (L-43). Cet essai permet de mesurer l'aptitude d'une huile à éviter les dépôts des conditions de marche d'un moteur à basse température. Le moteur est un moteur CLR à un cylindre équipé d'un piston neuf, de segments pesés neufs, de nouvelles tiges de poussoirs et de nouveaux paliers cuivre-plomb. Après une heure de marche, on l'a fait tourner dans les conditions suivantes :

Vitesse, 1 800 tpm;

Charge, voisin du ralenti;

Rapport A/F, 15,0;

Température d'admission du mélange, 79 °C;

Température d'admission de l'eau, 46 °C;

Température de sortie de l'eau, 51 °C;

Température de l'huile, 65,5 °C (environ);

Débit des gaz de combustion dans le carter, 566 litres/heure;

Humidité de l'air d'admission, 1,1 g/100 g d'air.

On procède, en cours d'essai, à des examens et à des évaluations de l'importance du dépôt sur cinq organes principaux du moteur, à des intervalles de vingt heures, de manière à déterminer la vitesse à laquelle se forme la boue. Chaque essai est poursuivi jusqu'au taux de boue sur toutes les surfaces en cause soit de 9,0 (10 désignant une surface parfaitement propre et 0 une surface entièrement recouverte de boue sur une épaisseur d'environ 6 mm.

On a essayé le produit de l'exemple 20 à une concentration de 2,0 % pds. dans une huile lubrifiante du commerce contenant également 0,08 % pds de zinc sous forme de dialkyl dithiophosphate de zinc. La durée de marche du moteur pour atteindre le taux de 9 a été de deux cent quarante-quatre heures.

Avec ce même moteur on a recommencé deux fois l'essai avec deux échantillons différents de la même huile contenant la même quantité du même composé de zinc mais contenant, dans chaque cas, à la place de l'agent détergent-dispersant de l'invention, une N-dialkylaminoalkyl alcényl succinimide du commerce. Ces essais n'ont duré que 164 et 166 heures pour atteindre le même taux de 9. Le composé de l'invention s'avère donc 48 % plus efficace comme dispersant des boues que le composé du commerce.

On a répété cet essai L-43 dans un moteur complètement différent en procédant de la même manière. La durée pour atteindre la valeur de 9 avec le produit de l'exemple 20 et dans le moteur est de 380, alors qu'elle n'est que de deux cent six heures

avec un composé concurrent, soit une amélioration, grâce à l'invention, de 84 %.

L'essai auquel on a eu recours pour déterminer le pouvoir de corrosion des paliers des compositions de l'invention sous les conditions d'utilisation dans un moteur était l'essai d'oxydation des huiles (« CRC L-38 oil oxidation test »). Cet essai mesure les caractéristiques de corrosion d'un palier cuivre-plomb des huiles moteur. Cette technique implique la marche continue à vitesse constante du moteur d'essai CLR pendant quarante heures à une température élevée de l'huile en circulation et de la chemise de refroidissement. Le comportement d'une huile est jugé sur la base de la perte de poids du palier à la fin de l'essai. Une bonne huile répondant à la spécification MIL-L-2.104B donne une perte de poids Cu-Pb inférieure à 50 mg et ce critère a été adopté par les producteurs d'huiles lubrifiantes pour leurs huiles pour moteurs.

Avant de commencer l'essai, on monte sur le moteur de nouveaux segments pesés et des tiges en Cu-Pb. Au bout de quatre heures et demie de marche, on fait tourner le moteur sous les conditions d'essai suivantes :

- Durée, quarante heures;
- Vitesse, 3 150 tours par minute;
- Charge, en partie au ralenti;
- Rapport A/F, 14,0;
- Température de sortie de l'eau, 94 °C;
- Temp. de l'huile, 143 °C;
- Débit d'air aux culbuteurs, 566 litres/heure;
- Débit de gaz au carter, 849 litres/heure;
- Charge d'huile, 1,9 litre.

Après quoi on démonte les paliers, les nettoie et les pèse à nouveau.

On a essayé le produit de l'exemple 20 dans l'essai L-38 de quarante heures ci-dessus; il n'a conduit qu'à une perte de poids de 34,2 mg seulement alors que la succinimide du commerce ci-dessus a conduit à une perte de poids inacceptable de 114,4 mg.

Un autre produit de l'invention ASA-diéthanolamine analogue à celui dont la préparation a été décrite à l'exemple 2, a donné, dans deux essais L-38 de quarante heures, 33,4 et 47,7 mg seulement de perte de poids.

Par ailleurs les produits de l'invention améliorent la stabilité thermique des huiles dans lesquelles ils sont incorporés. Ceci a été démontré par l'essai dit « Panel Coker Thermal Stability Test ». Dans cet essai on chauffe à une température de 288 °C pendant dix heures un échantillon d'huile contenant 5% pds. du dispersant à examiner et 0,6% pds. d'un antioxydant. A des intervalles de cinquante secondes on jette l'huile et la laisse pendant dix secondes sur un plateau chauffé en aluminium suspendu au-dessus du réservoir d'huile chaude. Au bout de dix heures d'essai, on détermine le gain de

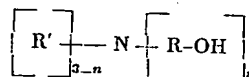
poids du plateau d'aluminium gain qui représente la quantité de coke qui y a été recueillie. Cette quantité constitue une mesure de la stabilité thermique de l'huile essayée.

Lorsqu'on procède à cet essai en utilisant un produit du type de celui décrit à l'exemple 2, le gain de poids du plateau en aluminium n'est que de 206 mg comparativement au 348 mg pour l'huile de base contenant la même quantité du même antioxydant mais ne contenant pas d'agent dispersant.

RÉSUMÉ

A titre de produits industriels nouveaux :

1° Le produit de la réaction obtenu en faisant réagir (a) un composé alcénylé tel qu'un anhydride ou acide alcényl succinique avec (b) une alkanolamine de formule :



dans laquelle R est un radical alkylène de 2 à 5 atomes de carbone, n est un nombre entier de 1 à 3 et R' est de l'hydrogène, un groupe aliphatique de 1 à 18 atomes de carbone, un groupe cyanure d'alkyle de 2 à 5 atomes de carbone dans la portion alkyle ou un groupe aminoalkyle de formule -R'''. N-(R'')₂ où R'' est un groupe alkyle de 1 à 3 atomes de carbone et R''' est un groupe alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, la portion alcényle étant une portion polymère d'une oléfine de 2 à 5 atomes de carbone, ce polymère ayant un poids moléculaire de 175 N environ à 400 N environ, N étant le nombre des atomes de carbone de cette oléfine.

2° Les produits réactionnels selon 1° dans la formule desquels R est le radical éthylène et la portion alcényle est celle :

- a. D'un polymère d'un polybutène de poids moléculaire compris entre 700 et 1 600;
- b. D'un polymère d'un polybutène de poids moléculaire compris entre 800 et 1 400;
- c. D'un polymère d'un polybutène de poids moléculaire compris entre 900 et 1 100.

3° Le produit de la réaction a d'un anhydride alcényl/succinique, dont la portion alcényle est celle d'un polybutène de poids moléculaire compris entre environ 900 et 1 100 et b de diéthanolamine.

4° Le produit de la réaction a d'un anhydride alcényl succinique tel que défini sous 3° et b de 3-[bis(2-hydroxyéthyl)amino]propionitrile.

5° Une composition huileuse renfermant une proportion principale d'une huile lubrifiante et a d'environ 0,01 à environ 10 % en poids d'un produit tel que défini sous 1°; ou b de 1 à 5 % en poids d'un produit tel que défini sous 3° ou c de 1 à 5 % en poids d'un produit tel que défini sous 4°.

Société dite : ETHYL CORPORATION

Par procuration :
SIMONNOT & RINUY

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15°).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)